

<報文>Fe-Mn-CO-CO₂系の平衡測定に就いて

著者	的場 幸雄, 郡司 好喜
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	10
号	2
ページ	133-153
発行年	1955-03-31
URL	http://hdl.handle.net/10097/32221

Fe-Mn-CO-CO₂ 系の平衡測定に就いて

的 場 幸 雄* 郡 司 好 喜**

On the Oxidation-Reduction Equilibria of Fe-Mn-CO-CO₂ System. By Sachio MATOBA and Kôki GUNJI.

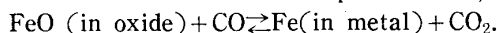
The equilibria of Fe-Mn-CO-CO₂ system were measured under the following conditions

Gases : CO + CO₂ = 100%, CO₂ = 5~100%

Temperature : 800~1000°C

Mn : Fe Ratio : 0.032~1.25

(Part I) In the field where metallic phase exists, the following reaction is considered to exist :

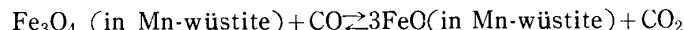


According to the experiments, the relation between gaseous composition and the mol fractions of FeO in oxide in equilibrium at definite temperature was expressed by empirical formula,

$$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = a \cdot N_{\text{FeO}}^b$$

where N_{FeO} is the mol fractions of FeO in oxide, a and b are constants.

(Part II) In the manganiferrous wüstite range, the equilibrium of following reaction was measured :



According to the experiments, the oxygen contents combined with Fe in Mn-wüstite decreased with increase of Mn contents in Mn-wüstite and with fall in temperature.

(Received Dec. 7, 1954)

鐵鑛石還元の基礎的研究としての酸化鉄-CO-CO₂の酸化還元平衡に就いては従来多くの研究がある。古くは R. Schenck¹⁾の労作を首め近年に於ても三本木博士²⁾の wüstite 相と CO-CO₂ ガスとの詳細な研究があり、更に竹内博士³⁾等はこの研究の結果に物性論的な解析を試みた。又 L.S. Darken, R.W. Gurry⁴⁾は極めて巧妙な手段にて非常に廣範圍な測定を行つて居りこの系の研究は略々完成されつゝあるかの感が深い。

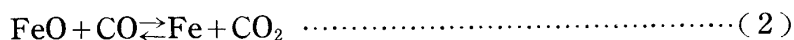
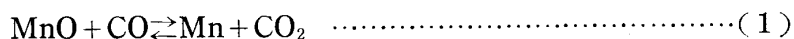
然るに一方に於て、この酸化還元平衡に及す第三元素の影響に就いては R. Schenck⁵⁾の行つた一連の定性的測定が見られるのみで猶研究の餘地が多い。本研究は製鐵製鋼反應に於て重要な第三元素としての Mn をこの系に加へた場合のもので、實驗は 1000°C 以下に於て CO-CO₂ 混合ガス組成 CO₂ 5~100% に亘つて居るが便宜上二つの段階に分けて行はれた。即ち第 1 圖に示す酸化還元平衡圖に於て領域 [I]、即ち金屬相の安定な範圍を第 1 段階とし、領域 [II] [III] の部分を第 2 段階とした。

尙この報告は主として測定方法及び測定結果の報告に止め、その理論的考察は後日に譲ることとした。

第 1 部 金屬相の存在する領域の平衡に就いて

1. 緒 言

考察に便なるため分子論的に考へを進めて行くと、この領域に於て起り得る反應は、



* 東北大學工學部金屬工學科 選鑛製鍊研究所兼務

** 東北大學工學部金屬工學科

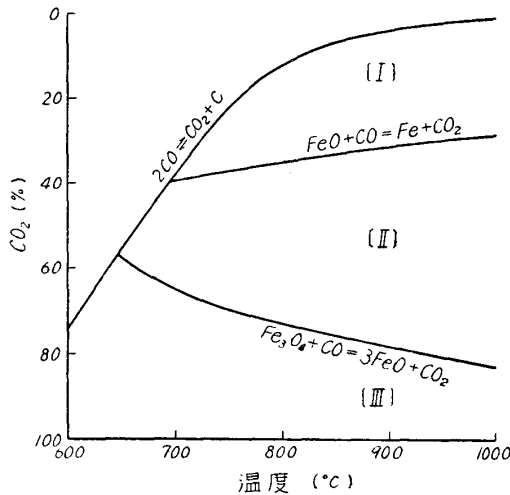
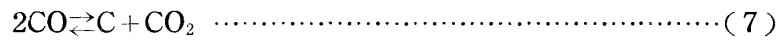
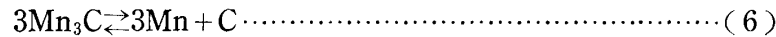
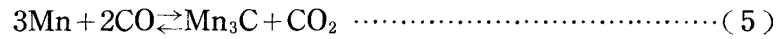
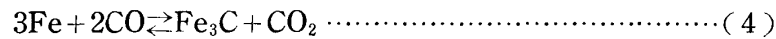
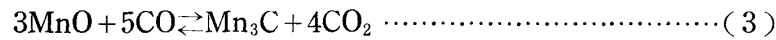
1) Schenck, R.: Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927), 113; 167 (1927), 315; 182 (1929), 97.

2) 三本木貢治: 鐵鋼 34 (1948) No. 1~3, 6, 選研彙, 6 (1950), 65.

3) 竹内 榮: 金屬誌, B14 (1950), 23.

4) Darken, L.S. and R.W. Gurry: J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945), 1398; 68 (1946), 798.

5) Schenck, R.: Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929).



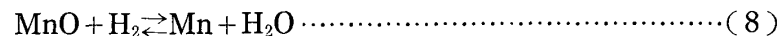
第1圖 鐵の酸化還元平衡圖

以上の他に Fe_3C の生成に關しては他の反應も考へられるが簡單のために(4)式にて總べてを代表させ、(6),(7)なる反應は固體炭素が存在しない場合無視し得るし、又 Mn_3C 生成の反應を(3)式にて代表させることにすれば、この領域で問題になるのは(1),(2),(3),(4)の反應となる。

この系で問題となる相は、ガス相、 FeO 、 MnO の酸化物相、炭素及び Mn を溶解した Fe-Mn 固溶體相の三相であるが、 FeO 、 MnO が全率固溶體を作することは早くから知られて居り、 MnO から生成するとして Mn_3C も平衡状態では Fe-Mn 相に固溶して居るとして大過ない。依つて本系を以上の三相共存の系とすると相律的に一變系となる。

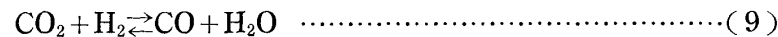
(1) なる反應に就いての研究は知られて居ないが次の反應に就いては岡博士⁶⁾等の研究があり平衡恒

數が次のやうに與へられて居る。



$$\log K \left(= \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) = -\frac{8504}{T} + 2.035$$

一方



なる反應には

$$\log K_w \left(= \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} \right) = -\frac{2203.4}{T} - 5.1588 \times 10^{-5} T - 2.5426 \times 10^{-7} T^2 + 7.4617 \times 10^{-11} T^3 + 2.3$$

なる平衡恒數が與へられて居るのでこの二つの組合せから(1)なる反應の平衡恒數として

$$\log K_1 \left(= \log \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) = -\frac{6300}{T} + 5.1588 \times 10^{-5} T + 2.5426 \times 10^{-7} T^2 - 7.4617 \times 10^{-11} T^3 - 0.265$$

が得られる。

(2),(3)式に就いては H. Schenck⁷⁾ の算出した値が次のやうに與へられる。

$$\log K_2 \left(= \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) = \frac{381}{T} - 2.110 \log T + 0.39510^{-3} T + 5.39510^{-3} T + 5.357$$

$$\log K_3 \left(= \frac{P_{\text{CO}_2}^4}{P_{\text{CO}}^5} \right) = -\frac{4870}{T} - 1.75 \log T - 4.7$$

(4) 式には種々なる測定があるが此處では次の値⁸⁾をとる。

$$\log K_4 \left(= \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} \right) = -\frac{6300}{T} + 8.05$$

6) 岡 好良, 青山新一: 東北理報, 22 (1933), 824.

7) Schenck, H.: Phy. Chem. der Eisenhüttenprozess, (1932), 141.

8) 河上益夫: 金屬理化學 下 (1946) 308.

便宜上この系の各相は理想溶液であると假定して上記の値から計算した各相間の相互関係を第1表に示した。

第1表 ガス相, 金属相, 酸化相に於ける成分関係

N_{FeO} (酸化物相中)	$CO_2(\%)$ (ガス相中)			$Mn(\%)$ (金属相中)			$C(\%)$ (金属相中)
	800°C	900°C	1000°C	800°C	900°C	1000°C	1000°C
1	35.5	31.8	28.8	0	0	0	
0.8	30.6	31.8	28.8	0.00006	0.00024	0.00079	
0.6	24.8	21.7	19.6	0.00016	0.0004	0.0012	
0.4	21.5	18.8	16.8	0.00036	0.0014	0.0047	
0.2	9.9	8.5	7.5	0.00097	0.0038	0.0126	
0.1	5.2	4.5	4.0	0.0021	0.0086	0.0285	
0.05	2.6	2.3	2.0	0.0046	0.0180	0.0604	0.023
0.025	1.3	1.2	1.1	0.0095	0.0376	0.123	0.359
0.01	0.1	0.09	0.08	0.0241	0.0955	0.313	5.80
0.001	0.05	0.04	0.03	0.243	0.956	3.073	25.39

この表から明らかにされることは金属相中に Mn 及び C が存在し得るのは, ガス相中の CO₂ が非常に少く且つ酸化物相中の FeO が少い時であつて, CO₂ 1%, 酸化物相中の FeO が 2.5% 以上の場合には金属相中の Mn 及び C は殆ど無視出来る位少量となる。

尙 Mn のみの反応の P_{CO_2}/P_{CO} と温度との関係を第2表に示した。これから明らかなやうに P_{CO_2}/P_{CO} の値は非常に小さいからこの系に於ては酸化物相中の FeO が 0 となつた場合は $P_{CO_2}/P_{CO} = 0$ として差支ない。

第2表 $MnO + CO \rightleftharpoons Mn + CO_2$ の各温度に於ける平衡恒数

温 度	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C
P_{CO_2}/P_{CO}	2×10^{-6}	4×10^{-6}	9×10^{-6}	10×10^{-6}	30×10^{-6}

2. 実験装置

(A) 装置大要

第2図は第2部の測定に於て用ひられたものであるが第1部の測定に於ても略同じものが用ひられた。この実験では CO₂ はキップの装置により大理石と鹽酸とにより得た。CO₂ ガスは濃硫酸, KMnO₄ 溶液, 醋酸亜鉛及び醋酸カドミウムの混合液にて順次洗滌し, 次に 500°C に加熱した金属銅を通し, CaCl₂, P₂O₅ の順に乾燥し流量計を通して反応管に導く。CO ガスは蟻酸と熱濃硫酸により発生し, アルカリピログロール, 濃硫酸にて洗滌し 500°C に加熱した金属銅を通しソーダライム, CaCl₂, P₂O₅ の順に乾燥し流量計を経て反応管に導く。

(B) ガス混合及びガス分析

洗滌された CO, CO₂ は各々の流量計により希望する割合に流され, 混合器により完全に混合され P₂O₅ ボートの上を通して反応管に導かれる。

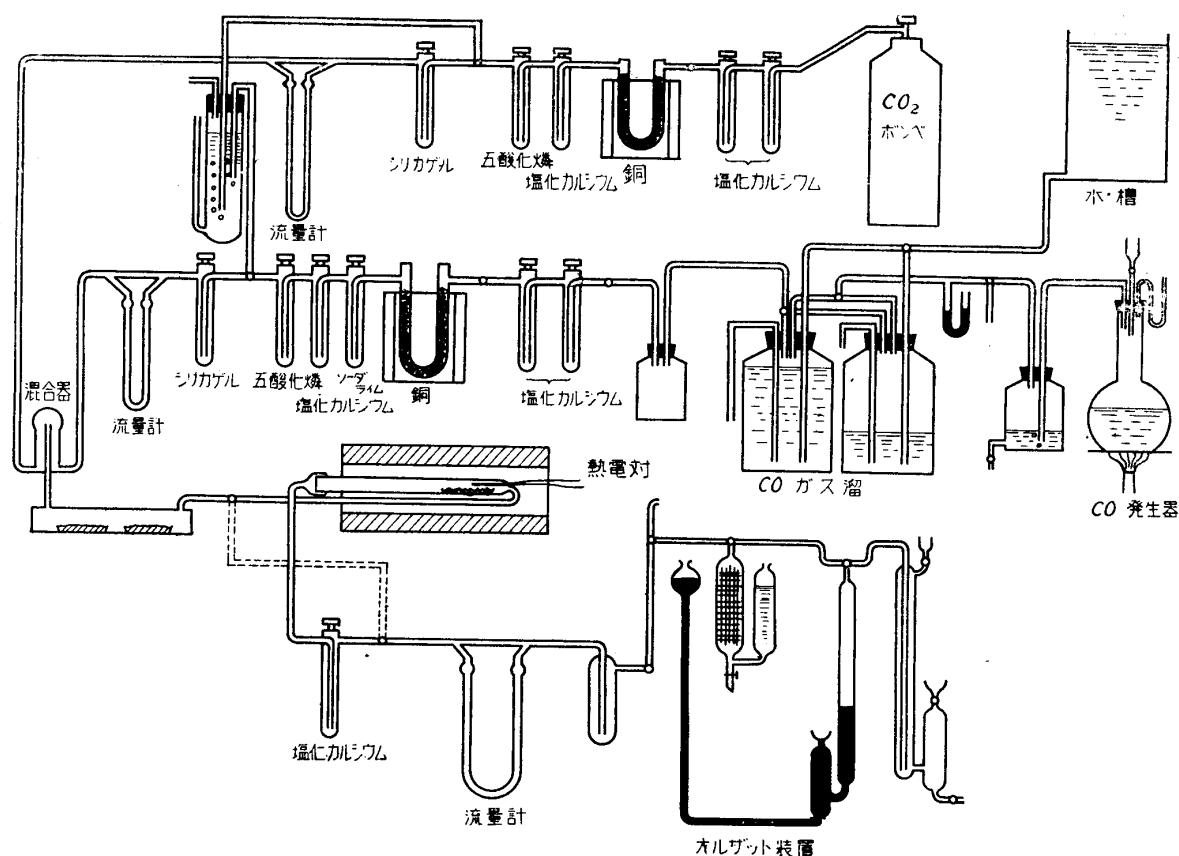
ガスの組成は二つの流量計の壓力差の比から大體決められるが, 反応進行中及び反応終了直前任意に取り出し, オルザット分析装置に依り正確に決定した。

(C) 反応設備

試料は磁性ボートに載せ反応管の均一温度部分に入れ, その温度は圖に示す如くボートの直上にて讀んだ。爐はニクロム抵抗爐を用ひ, 温度は磁製管と 18-8 不銹鋼とのバイメタル式調節器にて $\pm 3^\circ C$ に長時間保てるやうにした。

3. 実験試料

試料としては電解鐵と電解マンガンをマグネシア坩堝により水素気流中で熔製した各種の Fe-Mn 合金を鑢により粉末として用ひ, その Mn 含有量は第3表に示す如くであつた。



第2圖 實 験 装 置

4. 實 験 方 法

(A) 反 應

上記の試料 2~3gr を磁製ボートに載せ反応管に装入一定温度、一定ガス組成の下で長時間反応せしめた。

平衡に達する時間に相当長く20時間以上を要したが、次のやうにして決めた。即ち上記のやうにし反応せしめた試料を5時間毎に少しづつ取り出し、試料中の金属鉄の量を分析することにより、金属鉄の含有量が一定になる時間を平衡到達時間としたがその結果 800°C では20時間で平衡に達することが分つた。これにより各試料の反応時間は25~30時間とし、平衡に達した試料は爐中より反応管を引き出して急冷し分析の試料とした。

混合ガスの熱分離による影響は同じ組成にて流量の異なる混合ガスを 30~150cc/min 程度の流量にて一定時間反応せしめ試料中の金属鉄の含有量を分析することにより検定したが、その結果 70cc/min 以上の流量では殆ど熱分離効果が認められなかつたのでガスの流量は總べて 100cc/min 位で測定した。

(B) 化 學 分 析

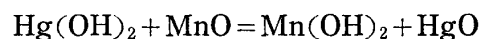
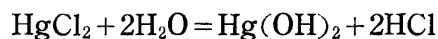
前述せる如く、この系に於て測定し得る關係は酸化物相とガス相との關係であつて、金属相中の關係は明らかにし得ない。即ち CO₂ の比較的多い部分に於ては金属相は殆ど總べて金属鉄と見做して差支ないので、化學分析に依り Fe⁺⁺、金属鉄の二つを決定し Mn は Mn⁺⁺ として存在するものとし、計算或は分析に依り組成を決定した。

問題となるのは金属鉄の分析であるが酸化物の存在のために普通の昇汞法では充分なる結果が得られなかつたので、これを改良し小さな三角フラスコに試料と昇汞水とを入れ、容器中を CO₂ ガス又は洗滌した N₂ ガスで充たし密栓したまゝ、1~3 晝夜放置後濾過し、N/10 KMnO₄ 溶液にて滴定した。尚 CO₂ ガスを充たすと H₂CO₃ のために FeO が溶解することもあるので充填ガスは大部分 N₂ を使用した。

第3表 試料の Mn 含有量

試料名	Mn(%)
A	10.1
B	29.5
C	47.3

又, MnO の非常に多い試料にあつては



なる HgCl_2 の加水分解が促進され満足すべき分析結果が得られなかつたので, 全鉄量と全マンガン量を分析し組成を決定した.

Fe^{++} は試料を CO_2 気流中で鹽酸に溶解し, $\text{N}/10\text{KMnO}_4$ 溶液にて滴定して全鉄量を求め, これから金属鉄の量を差引いて決定した. この際に Fe^{+++} イオンの存在を示す溶液の黄色着色は全く見られなかつたから, この系の実験中には Fe^{+++} イオンの存在は全くなかつたとみてよい.

Mn は普通の蒼鉛酸ソーダ法に依り, $\text{N}/10 \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 溶液及び $\text{N}/10\text{KMnO}_4$ 溶液にて滴定し求めた.

5. 実験結果

実験は 800°C , 850°C , 900°C , 950°C , 1000°C の各温度に就いて行はれたその結果は第4表に示す.

第4表 実験結果

1000°C

試料番號	使用せる 試料	$\text{CO}_2(\%)$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{FeO}(\%)$	$\text{MnO}(\%)$	$N_{\text{FeO}}(\text{酸化物中})$
B ₁	C	9.5	0.1049	15.58	51.82	0.229
B ₂	B	13.0	0.1494	23.0	33.2	0.369
B ₃	B	17.0	0.2048	34.9	33.6	0.488
B ₅	A	22.7	0.2936	27.8	10.9	0.716
B ₆	A	26.0	0.3513	59.2	10.1	0.853
B ₇	A	26.5	0.3605	64.6	9.9	0.879
P ₇	B	17.4	0.211	29.3	30.7	0.485
P ₈	A	19.8	0.2468	25.9	11.6	0.611

950°C

試料番號	使用せる 試料	$\text{CO}_2(\%)$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{FeO}(\%)$	$\text{MnO}(\%)$	$N_{\text{FeO}}(\text{酸化物中})$
N ₁	B	15.3	0.181	18.9	33.3	0.360
n ₁	A	15.3	0.181	7.1	12.0	0.369
H ₁	B	18.3	0.224	30.6	31.2	0.494
M ₁	A	19.4	0.241	13.9	12.0	0.534
I ₁	B	11.7	0.133	15.1	33.9	0.306
G ₁	A	23.9	0.314	28.6	11.7	0.706
L ₂	A	26.4	0.358	50.3	11.5	0.813
J ₁	C	9.4	0.104	14.91	51.90	0.221
j ₁	B	9.4	0.104	7.7	26.0	0.227
K ₁	C	11.7	0.133	17.69	51.56	0.253
k ₁	B	11.7	0.133	13.8	33.1	0.291
P ₃	A	24.9	0.332	24.7	11.7	0.676

900°C

試料番號	使用せる 試料	$\text{CO}_2(\%)$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$\text{FeO}(\%)$	$\text{MnO}(\%)$	$N_{\text{FeO}}(\text{酸化物中})$
n ₂	A	16.6	0.199	7.33	11.9	0.379
N ₂	B	16.6	0.199	22.1	34.5	0.388
H ₂	B	19.5	0.242	31.4	33.7	0.479
M ₂	A	22.1	0.284	17.63	12.0	0.592
G ₂	A	24.4	0.323	21.74	11.2	0.658
F ₃	A	27.6	0.381	48.0	12.0	0.798
J ₂	C	10.4	0.116	15.35	51.84	0.225
j ₂	B	10.4	0.116	9.6	33.4	0.222
K ₂	C	12.9	0.148	18.50	51.47	0.262
k ₂	B	12.9	0.148	14.72	34.1	0.299
H' ₂	A	19.5	0.242	11.3	12.1	0.489

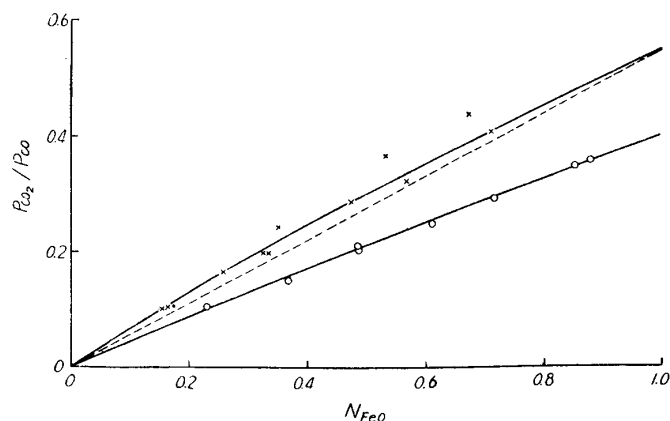
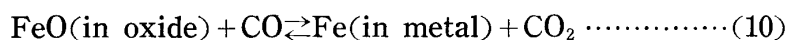
850°C

試料番號	使用せる 試料	CO ₂ (%)	P _{CO₂} /P _{CO}	FeO(%)	MnO(%)	N _{FeO} (酸化物中)
n ₃	A	16.1	0.192	6.8	12.2	0.355
N ₃	B	16.1	0.192	17.9	31.8	0.358
H ₃	B	18.6	0.228	23.8	31.3	0.429
M ₃	A	22.4	0.289	14.0	11.7	0.542
I ₃	B	11.6	0.132	7.5	33.6	0.182
G ₃	A	23.9	0.314	16.1	11.8	0.574
F ₂	A	28.7	0.403	32.3	10.3	0.756
J ₃	C	9.6	0.106	12.97	52.13	0.197
j ₃	B	9.6	0.106	12.3	36.2	0.195
K ₃	C	12.9	0.148	17.69	51.56	0.252
P ₁	A	25.4	0.340	18.1	11.1	0.618
P ₂	A	30.2	0.433	29.3	11.9	0.709

800°C

試料番號	使用せる 試料	CO ₂ (%)	P _{CO₂} /P _{CO}	FeO(%)	MnO(%)	N _{FeO} (酸化物中)
n ₄	A	16.6	0.199	6.2	12.5	0.326
N ₄	B	16.6	0.199	15.7	30.9	0.335
H ₄	B	18.3	0.244	17.6	32.0	0.352
I ₄	B	14.1	0.164	11.5	33.1	0.257
M ₄	A	22.2	0.285	10.5	12.5	0.473
G ₄	A	24.3	0.321	14.9	11.3	0.567
E ₂	A	29.2	0.412	26.5	10.6	0.712
J ₄	C	9.4	0.104	9.87	52.50	0.156
j ₄	B	9.4	0.104	7.0	35.6	0.163
P ₂	A	26.9	0.368	13.0	11.5	0.532
P ₅	A	30.3	0.435	22.8	10.9	0.674

上記の考察からこの系の反応式は次のやうに纏められる。



第3圖 ガス組成と酸化物組成との関係

—×— 800°C
—○— 1000°C
----- 理想溶液, 800°C

$$y = ax^b \quad [y = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}, x = N_{\text{FeO}}(\text{in oxide phase})]$$

と豫想し各温度に於ける實驗式を第4表より求めると次のやうに得られる。

温度 (°C)

實驗式

1000

$$y = 0.406x^{0.933}$$

950

$$y = 0.434x^{0.915}$$

900

$$y = 0.466x^{0.906}$$

850

$$y = 0.505x^{0.899}$$

800

$$y = 0.552x^{0.882}$$

吾々の實驗では金屬相中の Mn は無視しても大過ないので金屬相は鐵のみとする。若しこの系が理想溶液であるならば一定温度，一定壓力では

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \cdot N_{\text{FeO}}$$

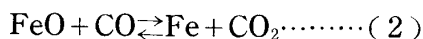
なる関係が成立つ筈である。但し N_{FeO} は酸化物相中の FeO の分子率を表はす。

第3圖は 800°C, 1000°C に於けると $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ と N_{FeO} の関係を示して居るが，この系は理想溶液に非常に近いものであるが明らかに上方に彎曲した曲線を示して居る。こゝでこの曲線の形を

これ等の実験式を用ひ、CO₂% と N_{FeO} との関係を 800°C, 1000°C に就いて圖示すると第4圖の如くなる。

鐵と結合する酸素とガス組成との関係を R. Schenck⁵⁾ の測定値と共に第5圖に示した。大體同じ傾向を示しては居るが中程度の Mn 含有量では相當の開きが見られる。これは R. Schenck の實驗が Mn-oxide と Fe-oxide の混合物を試料とした靜止法に依つたものであるからだと思ふ。

第6圖は Mn が入つたために



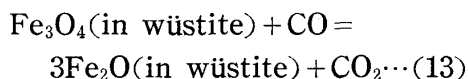
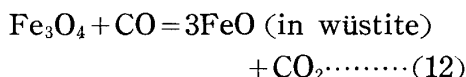
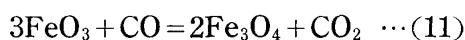
なる反應が如何にづれるかを示して居る。勿論 Mn は總べて MnO になつて居ると考へるのであるから上の反應式中で Fe は略々純粹なるものと考へてよい。酸化物中の種々なる N_{MnO} に相當する曲線は純粹系の曲線に平行して上方にづれて行くが Mn 量が高くなると次第に平行でなくなつて来る。

第2部

Mn-wüstite と CO-CO₂ 混合 ガスの平衡に就いて

1. 緒 言

金屬相の存在しない領域に就いての鐵の酸化還元平衡は次のやうに考へられる。

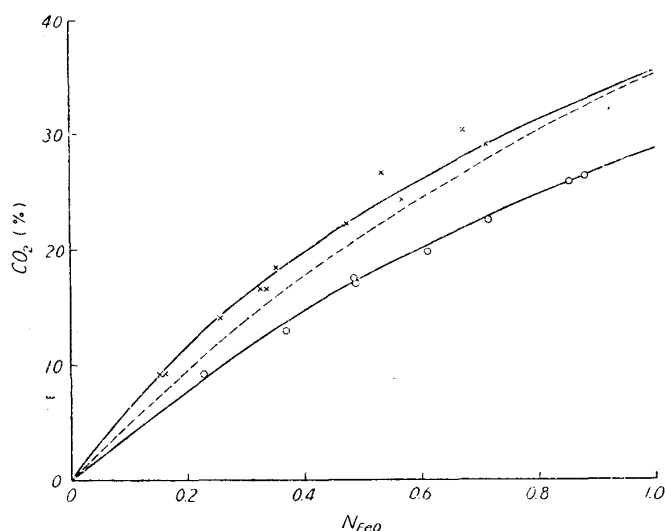


(11)式に就いて殆ど 100% CO₂ガスと平衡することが報告されて居り⁹⁾, (12)式に就いては既に多くの研究があり H. Schenck⁷⁾ はこれ等の研究結果を總括して次式を提出して居る。

$$\log K_{12} \left(= \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) = -\frac{1373}{T} - 0.341 \log T + 0.41 \times 10^{-3} T + 2.303$$

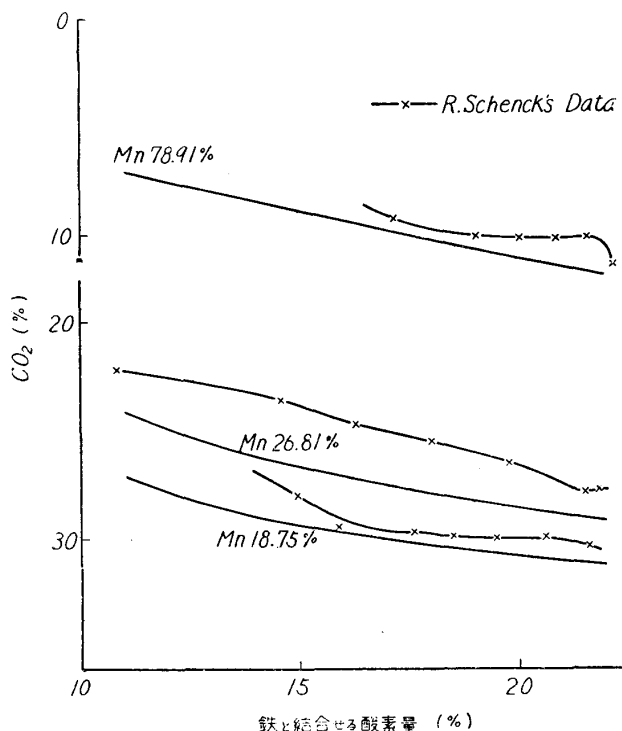
又 wüstite 中の反應 (13) に関しては三本木博士²⁾ の詳細な研究があり、wüstite 中の O % と CO-CO₂ 混合ガス組成との関係を次の實驗式で示して居る。

$$P_{CO_2}/P_{CO} = a \cdot \exp b \frac{N_{Fe_3O_4}}{(N_{FeO})^3}$$



第4圖 ガス組成と酸化物組成との関係

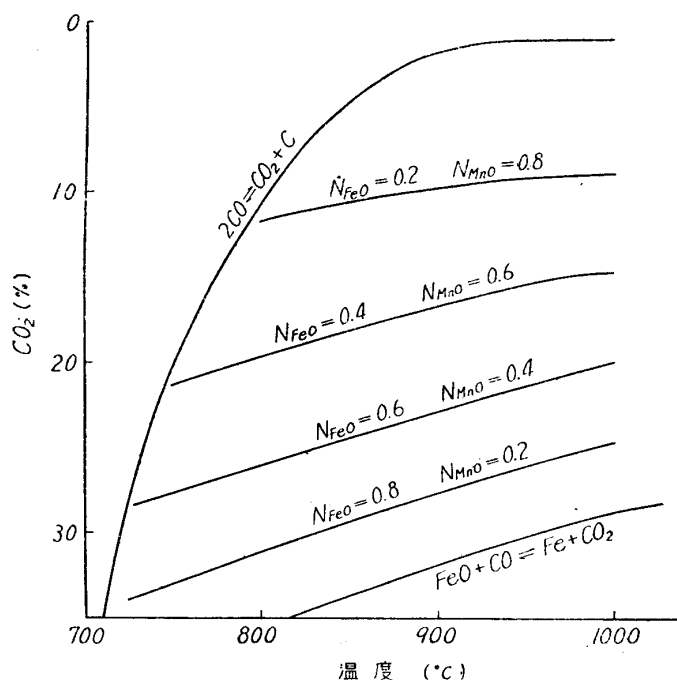
—x— 800°C
—○— 1000°C
----- 理想溶液, 800°C



第5圖 ガス組成と鐵と結合せる酸素量との関係 (800°C)

9) Braithwaite: Chem. N. 72 (1895), 211.

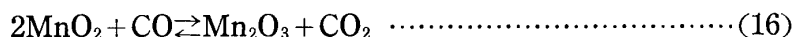
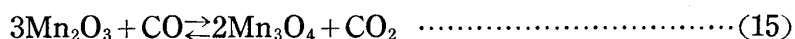
但し N_{FeO} , $N_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ は夫々 wüstite 中の FeO , Fe_3O_4 の分子率を示し, a , b は温度に依つて決定する恒数である.



第6圖 酸化物の組成と酸化鐵の還元平衡との關係

間には變曲點を有つた三次曲線の關係のあることが明らかにされた.

一方 Mn 酸化物と $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスとの間の關係に就いてはその研究が極めて少く, 僅かに H. Ulich と H. Siemonsen¹⁰⁾ の生成熱からの計算による報告があるのみである. 金屬相の存在しない領域に就いては次の反應が考へられる.



H. Ulich, H. Siemonsen に依るとこれ等の反應に關する恒数は 1000°C に於て第 5 表の如くなる.

第 5 表 各反應の 1000°C に於ける平衡恒数

反 應	log K	K	CO%
(14)	4.55	28510	0.0035
(15)	9.06	8053×10^6	1.2×10^{-8}
(16)	10.66	1278×10^7	7.8×10^{-9}

表から明らかなやうに MnO より高級な酸化物 Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 は CO_2 100% 近くにならないと生成しないのである. 若し MnO と Mn_3O_4 とが固溶體を作り得るならば Mn_3O_4 も考へなくてはならないことは勿論であるが, 本系に於ては一應 MnO のみを考へることゝする.

る.

従つて Mn の存在する wüstite は Fe^{++} , Mn^{++} , Fe^{+++} , O^{--} に依つて構成されるとし



なる反應を考へこの假定の下に實驗を進めた.

この場合に MnO , FeO , Fe_3O_4 の相互溶解度が問題となつて來るが, MnO , FeO は全率固溶體を作り, FeO , Fe_3O_4 も固溶體を作るのであるから, wüstite 中の MnO が固溶體とし存在することは想像に難くない. 従つてこの系の相律的考察もあまり複雑にはならない筈である.

最近竹内博士³⁾等は wüstite を物性論的に解析して居るが, それによると FeO 組成の結晶格子點から Fe^{++} イオンが脱出し結晶表面で新しい FeO 格子を作り, 結晶内部に空格子點を残す. 1 個の空格子點が生ずると全體的な電氣的中性のために 2 個の電子缺陷が出来るから, 1 個の空格子に對して 2 個の Fe^{+++} イオンが生ずるとして次式を提出して居る.

$$y = \frac{x^3}{(1-3x)^2} \alpha'(T) + \beta'(T)$$

但し $y = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$

$$x = \frac{\text{wüstite 中の空格子點數}}{\text{wüstite 中の原子數}} \\ = 1.286 - 28.64[\text{O}\%]$$

竹内博士の理論式を三本木博士の實驗値に適用すると非常に良い一致が見られ, $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ と wüstite 中の O% との

10) Ulich, H. and H. Siemonsen: Arch. Eisenhüttenwes. 14 (1940), 27.

2. 実験装置

(A) 装置大要

装置の略略は第2圖に示してあるが第1部の場合と異り、CO₂ ガスは液體炭酸ガスのボンベより得た。

(B) ガス混合及びガス分析

第1部の場合と全く同じ。

(C) 反應設備

第1部の場合と同じであるが、この際は反應ボートとして三部屋に區切られた Ni ボートが用ひられた。

3. 実験試料

第1部の場合と同じやうにして作られたがその Mn 含有量は第6表に示す。

4. 実験方法

第6表 試料の Mn 含有量

(A) 反應

上記の試料三種類 1~2gr を Ni ボートの三つの部屋に入れて反應

管に装入し、一定温度、一定ガス組成の下で長時間反應せしめた。平衡に達する時は次のやうにして決められた。即ち上のやうにして反應せしめた試料を5時間毎に少量ずつ取り出してその中の Fe⁺⁺ を分析し、Fe⁺⁺ 量が一定になつた時間を以て平衡到達時間としたが、その結果 800°C では 35 時間 900°C では 25 時間 1000°C では 15 時間で平衡の完成することが分つた。これにより各試料の反應は20~50時間の長時間に亘つて行はれ、平衡に達した試料は爐中より反應管を引き出して急冷し分析の試料とした。

混合ガスの熱分離による影響は前の測定と同様に考へ、流量を 100~200cc/min 程度として實驗を行つた。

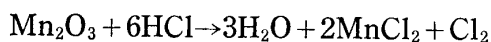
(B) 化學分析

前記せる如くこの系の組成は Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, O[—], Mn⁺⁺, (Mn⁺⁺⁺) であるので若し Mn⁺⁺⁺ が存在しなければこの中の二つを決定することで決定出来る。(勿論 Fe と Mn の比は最初から一定である。) 酸素を分析するのは Mn 酸化物の被還元性が非常に悪いから無理であると思はれるので、この研究では Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ の二つを決定して他の組成を算出した。

即ち物性論的に考へても Fe⁺⁺ イオン1個の脱出が2個の Fe⁺⁺⁺ イオンを生成するのであるから2個の Fe⁺⁺⁺ イオンは3個の O[—] イオンと對を成して居ると考へてよい。従つて Fe⁺⁺ イオンは FeO, Fe⁺⁺⁺ イオンは Fe₂O₃ の組成比で酸素と結合して居るといふ分子論的主張は組成の決定上からは妥當であると思はれる。

Fe⁺⁺ イオンは試料を CO₂ 氣流中で鹽酸に溶解し、diphenylamine Ba-sulphonate 溶液を指示薬とし N/10 K₂Cr₂O₇ 溶液で滴定し求めた。この溶液を蒸發して SnCl₂ 溶液で還元した後 HgCl₂ 溶液を加へ再び N/10K₂Cr₂O₇ で滴定して全鐵量を求め、Fe⁺⁺ 量との差から Fe⁺⁺⁺ 量を求めた。

尙 Mn⁺⁺⁺ イオンの存在の有無は次のやうにして確めた。若し試料中に Mn⁺⁺⁺ があるとすれば



なる反應によつて Cl₂ ガス發生するので、90% 以上の CO₂ を含む混合ガスと反應せしめた試料を CO₂ 氣流中で溶解し、發生したガスを AgNO₃ を含む溶液に導いたが AgCl の生成は全くみられず、Mn⁺⁺⁺ イオンの存在は確認されなかつた。

5. 實 驗 結 果

實驗は 800°C, 900°C, 1000°C の各温度で行はれたがその結果は第7表に示す. 第7~12圖は各 Mn 含有量に就いての CO₂% と鐵と結合した酸素量との關係を示し, 第13圖は 900°C に於ける Mn 3.15%, 15.54%, 32.94% の試料に就いての CO₂% と鐵と結合せる酸素量との關係を示して居る.

第7表 實 驗 結 果

Mn 3.15% 1000°C

試料番號	P_{CC_2}/P_{O_2}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
C ¹ ₈	0.3939	75.27	0	22.27	3.16
C ¹ ₅₉	0.445	64.51	8.61	23.27	3.07
C ¹ ₄₈	0.510	64.41	8.60	23.27	3.07
C ¹ ₂₀	0.560	63.72	9.10	23.33	3.06
C ¹ ₈	0.675	62.65	10.09	23.45	3.06
C ¹ ₄₀	0.709	62.38	10.40	23.48	3.06
C ¹ ₉	0.754	61.73	10.88	23.55	3.05
C ¹ ₄₅	0.869	61.07	11.64	23.63	3.06
C ¹ ₅₁	0.912	60.77	12.00	23.67	3.06
C ¹ ₁₁	0.996	60.05	12.40	23.72	3.05
C ¹ ₄₂	1.087	59.64	13.10	23.80	3.06
C ¹ ₄₆	1.145	58.58	13.86	23.89	3.05
C ¹ ₁₂	1.227	58.62	13.92	23.89	3.05
C ¹ ₅₃	1.381	58.12	14.31	23.94	3.05
C ¹ ₁₄	1.451	58.15	14.33	23.94	3.05
C ¹ ₄₄	1.518	57.35	15.00	24.02	3.04
C ¹ ₅₂	1.825	55.97	16.33	24.18	3.04
C ¹ ₄₁	1.915	56.48	16.06	24.13	3.05
C ¹ ₁₇	1.967	55.82	16.36	24.18	3.02
C ¹ ₁₅	2.021	56.31	16.02	24.14	3.04
C ¹ ₅₄	2.236	55.29	16.56	24.21	3.02
C ¹ ₁₈	2.333	54.22	17.56	24.33	3.02
C ¹ ₄₃	2.389	54.94	16.74	24.23	0.31
C ¹ ₄₇	3.081	53.54	18.39	24.42	3.01
C ¹ ₅₈	4.434	50.69	20.65	24.69	3.00
C ¹ ₅₆	4.464	45.58	25.11	25.22	2.97
C ¹ ₆₀	5.250	39.09	29.89	25.57	2.94
C ¹ ₂₁	5.667	26.63	43.19	27.28	2.93
C ¹ ₂₂	9.638	20.94	48.05	27.86	2.90
C ¹ ₆₃	10.904	20.22	48.47	27.90	2.88
C ¹ _{CO₂}		20.28	48.19	27.92	2.87

Mn 4.90% 1000°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
C ² ₈	0.3867	73.89	0	22.27	4.92
C ² ₅₉	0.445	64.41	8.81	23.29	4.87
C ² ₄₈	0.510	63.93	8.56	23.25	4.83
C ² ₆	0.529	63.62	9.01	23.33	4.83
C ² ₂₀	0.560	63.44	9.03	23.33	4.82
C ² ₈	0.675	62.17	10.10	23.46	4.81
C ² ₄₀	0.709	62.07	10.22	23.44	4.82
C ² ₄₅	0.869	60.81	11.50	23.62	4.82
C ² ₅₁	0.912	60.79	11.53	23.62	4.82
C ² ₁₁	0.996	59.97	12.30	23.71	4.81
C ² ₄₂	1.087	59.26	13.08	23.81	4.82
C ² ₄₆	1.145	58.79	13.53	23.85	4.82
C ² ₁₂	1.227	58.32	13.79	23.89	4.80
C ² ₅₃	1.381	57.79	14.48	23.96	4.82
C ² ₁₄	1.451	57.61	14.39	23.96	4.79
C ² ₄₄	1.518	57.12	14.70	24.00	4.78
C ² ₅₂	1.825	55.81	15.71	24.12	4.76
C ² ₄₁	1.915	56.40	15.58	24.10	4.79
C ² ₁₇	1.967	55.80	15.70	24.13	4.76
C ² ₁₅	2.021	55.71	15.85	24.14	4.76
C ² ₅₄	2.236	55.02	16.29	24.19	4.74
C ² ₁₈	2.333	54.75	16.18	24.19	4.72
C ² ₄₃	2.389	54.62	16.34	24.21	4.72

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
C ² ₄₇	3.081	53.22	16.87	24.30	4.66
C ² ₁₉	3.273	52.13	18.61	24.48	4.71
C ² ₅₈	4.434	50.44	20.00	24.65	4.69
C ² ₅₆	4.464	49.94	20.44	24.71	4.68
C ² ₆₀	5.250	39.81	30.20	25.83	4.66
C ² ₂₁	5.667	28.03	40.95	27.09	4.59
C ² ₂₂	9.638	20.84	47.70	27.86	4.56
C ² ₆₃	10.904	20.67	47.42	27.86	4.53
C ² _{CO₂}		20.39	47.73	27.89	4.53

Mn 15.54% 1000°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
C ³ ₅₁	0.3459	65.61	0	22.27	15.59
C ³ ₅₀	0.401	61.21	4.45	22.85	15.61
C ³ ₄₈	0.510	59.67	5.76	23.03	15.55
C ³ ₆	0.529	58.72	6.99	23.17	15.61
C ³ ₂₀	0.560	58.98	6.83	23.17	15.63
C ³ ₈	0.675	58.43	7.26	23.22	15.61
C ³ ₄₀	0.709	57.64	8.15	23.32	15.63
C ³ ₉	0.754	57.53	8.14	23.32	15.61
C ³ ₄₅	0.869	56.16	9.16	23.46	15.52
C ³ ₅₁	0.912	56.46	9.16	23.46	15.59
C ³ ₁₁	0.996	55.64	9.90	23.56	15.57
C ³ ₄₂	1.087	55.28	10.41	23.61	15.61
C ³ ₄₆	1.145	54.43	11.18	23.71	15.59
C ³ ₁₂	1.227	54.23	11.25	23.73	15.56
C ³ ₅₃	1.381	53.57	12.21	23.85	15.63
C ³ ₄₉	1.439	53.06	12.36	23.86	15.55
C ³ ₁₄	1.451	52.59	12.80	23.92	15.53
C ³ ₄₄	1.518	52.91	12.65	23.90	15.58
C ³ ₅₂	1.825	51.62	13.76	24.04	15.53
C ³ ₄₁	1.915	51.25	14.29	24.10	15.57
C ³ ₁₅	2.021	50.61	14.64	24.16	15.50
C ³ ₅₅	2.144	50.55	14.78	24.17	15.52
C ³ ₅₄	2.236	50.27	15.01	24.20	15.51
C ³ ₁₈	2.333	50.63	14.65	24.17	15.51
C ³ ₄₃	3.389	50.52	14.97	24.19	15.56
C ³ ₄₇	3.081	49.09	16.44	24.38	15.57
C ³ ₅₈	4.434	46.33	18.55	24.66	15.41
C ³ ₆₀	5.250	45.13	19.87	24.83	15.44
C ³ ₂₁	5.667	43.83	20.95	24.97	15.39
C ³ ₅₇	6.042	43.71	20.87	25.14	15.34
C ³ ₆₁	7.403	27.63	35.08	26.83	14.90
C ³ ₂₂	9.638	15.51	46.45	28.25	14.72
C ³ ₆₃	10.904	13.68	47.92	28.47	14.63
C ³ ₆₄	10.904	13.81	47.94	28.45	14.67
C ³ ₂₃	13.285	13.61	47.98	28.47	14.63
C ³ _{CO₂}		13.14	48.54	28.52	14.65

Mn 19.22% 1000°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
C ⁴ ₅	0.3317	62.74	0	22.27	19.27
C ⁴ ₅₀	0.401	58.46	4.29	22.85	19.27
C ⁴ ₄₈	0.510	57.34	5.46	23.02	19.29
C ⁴ ₂₀	0.560	56.93	5.85	23.06	19.29
C ⁴ ₄₀	0.709	56.05	6.76	23.19	19.29
C ⁴ ₇	0.739	56.01	6.79	23.20	19.27
C ⁴ ₄₅	0.869	54.56	8.21	23.40	19.28
C ⁴ ₅₁	0.912	54.14	8.56	23.46	19.26
C ⁴ ₁₀	1.027	53.73	8.91	23.48	19.24
C ⁴ ₄₂	1.087	53.16	9.59	23.57	19.28
C ⁴ ₄₆	1.145	52.16	10.52	23.69	19.26
C ⁴ ₅₃	1.381	51.42	11.45	23.81	19.31
C ⁴ ₄₉	1.439	51.78	11.11	23.77	19.32
C ⁴ ₄₄	1.517	50.65	12.07	23.90	19.27
C ⁴ ₁₃	1.551	50.71	11.80	23.87	19.20

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	$Fe^{++}(\%)$	$Fe^{+++}(\%)$	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
C ⁴ ₅₂	1.825	49.34	13.14	24.05	19.19
C ⁴ ₄₁	1.915	49.76	12.61	23.98	19.16
C ⁴ ₁₇	1.967	49.81	12.54	23.97	19.15
C ⁴ ₅₅	2.144	48.98	13.38	24.11	19.13
C ⁴ ₅₄	2.236	48.61	13.46	24.11	19.07
C ⁴ ₁₈	2.333	48.56	13.68	24.12	19.12
C ⁴ ₄₃	2.389	47.59	14.40	24.22	19.04
C ⁴ ₄₇	3.081	46.96	14.84	24.29	18.99
C ⁴ ₁₉	3.274	46.85	15.22	24.33	19.07
C ⁴ ₂₀	4.494	45.31	16.55	24.51	19.00
C ⁴ ₅₇	6.042	41.37	20.49	25.04	19.00
C ⁴ ₆₁	7.403	33.71	26.97	25.93	18.64
C ⁴ ₂₂	9.638	17.32	42.84	27.97	18.48
C ⁴ ₆₄	10.904	16.75	43.35	28.05	18.46
C ⁴ ₂₃	13.285	12.16	47.18	28.59	18.23
C ⁴ CO ₂		10.87	47.74	28.73	18.01

Mn 32.94% 1000°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	$Fe^{++}(\%)$	$Fe^{+++}(\%)$	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
C ⁵ ₃	0.2782	52.06	0	22.27	33.01
C ⁵ ₃	0.362	48.75	3.63	22.86	33.22
C ⁵ ₅₀	0.401	48.00	3.76	22.89	32.82
C ⁵ ₄	0.468	47.61	4.34	22.99	32.94
C ⁵ ₄₈	0.510	47.53	4.29	22.98	32.86
C ⁵ ₂₀	0.560	47.48	4.28	22.97	32.82
C ⁵ ₄₀	0.709	46.80	4.71	23.07	32.66
C ⁵ ₇	0.739	46.58	4.85	23.07	32.61
C ⁵ ₅₁	0.912	45.90	5.19	23.13	32.40
C ⁵ ₁₀	1.027	46.06	5.06	23.11	32.42
C ⁵ ₄₂	1.087	44.41	6.48	23.36	32.27
C ⁵ ₄₆	1.145	44.17	6.50	23.35	32.13
C ⁵ ₅₃	1.381	43.83	6.94	23.43	32.20
C ⁵ ₄₉	1.439	43.93	6.75	23.41	32.14
C ⁵ ₄₄	1.517	43.49	7.13	23.46	32.10
C ⁵ ₅₂	1.825	42.39	7.84	23.59	31.85
C ⁵ ₄₁	1.915	42.77	7.82	23.58	32.08
C ⁵ ₁₇	1.967	41.66	8.91	23.77	32.07
C ⁵ ₅₅	2.144	42.09	8.76	23.74	32.25
C ⁵ ₅₄	2.236	41.92	8.59	23.71	32.03
C ⁵ ₁₈	2.333	41.78	8.81	23.75	32.07
C ⁵ ₄₃	2.389	41.52	8.94	23.77	32.00
C ⁵ ₄₇	3.081	39.90	10.42	24.02	31.91
C ⁵ ₁₉	3.274	39.52	10.79	24.08	31.90
C ⁵ ₂₀	4.494	37.48	12.91	24.40	31.95
C ⁵ ₅₇	6.042	35.59	14.68	24.72	31.88
C ⁵ ₆₁	7.403	34.44	15.41	24.85	31.61
C ⁵ ₂₂	9.638	30.91	18.55	25.38	31.36
C ⁵ ₆₄	10.904	32.29	17.87	25.23	31.81
C ⁵ ₂₇	13.285	15.40	32.53	27.72	30.39
C ⁵ CO ₂		0	47.16	30.06	29.91

Mn 55.53% 1000°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	$Fe^{++}(\%)$	$Fe^{+++}(\%)$	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
C ⁶ ₃	0.1897	34.49	0	22.27	55.62
C ⁶ ₁	0.218	32.12	1.79	22.72	54.67
C ⁶ ₂	0.262	31.94	1.74	22.72	54.30
C ⁶ ₄	0.468	31.34	2.07	22.80	53.87
C ⁶ ₄₈	0.510	31.36	2.12	22.80	53.99
C ⁶ ₄₀	0.709	30.72	2.47	22.90	53.52
C ⁶ ₇	0.739	31.12	2.09	22.82	53.55
C ⁶ ₄₅	0.869	30.84	2.18	22.85	53.25
C ⁶ ₅₁	0.912	30.50	2.65	22.90	53.62
C ⁶ ₁₀	1.027	30.86	2.17	22.82	53.26
C ⁶ ₄₂	1.087	30.68	2.54	22.92	53.57
C ⁶ ₄₆	1.145	30.41	2.80	22.98	53.55
C ⁶ ₄₄	1.517	29.93	2.86	23.01	52.88

試料番 號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
C ⁶ ₁₃	1.551	30.10	2.86	23.00	53.15
C ⁶ ₄₁	1.915	30.13	3.02	23.05	53.46
C ⁶ ₁₇	1.967	30.25	2.85	23.00	53.38
C ⁶ ₁₈	2.333	30.16	2.96	23.03	53.41
C ⁶ ₄₃	2.389	30.05	2.93	23.03	53.18
C ⁶ ₄₇	3.081	30.21	2.99	23.05	53.54
C ⁶ ₁₉	3.274	29.63	3.09	23.08	52.76
C ⁶ ₂₀	4.494	29.13	3.54	23.20	52.68
C ⁶ ₂₂	9.638	26.25	5.57	23.76	51.31
C ⁶ ₂₃	13.285	22.47	9.14	24.70	50.97
C ⁶ CO ₂		0	30.52	30.06	49.22

Mn 3.15% 900°C

試料番 號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
D ¹ ₈	0.4527	75.27	0	22.27	3.16
D ¹ ₂₀	0.538	65.10	8.44	23.25	3.09
D ¹ ₄₅	0.555	65.20	8.28	23.23	3.09
D ¹ ₂₁	0.602	64.06	8.55	23.26	3.05
D ¹ ₅₅	0.700	63.36	9.86	23.42	3.07
D ¹ ₂₂	0.724	62.88	9.97	23.44	3.06
D ¹ ₆	0.855	61.93	10.83	23.53	3.06
D ¹ ₂₃	0.908	61.35	11.65	23.63	3.07
D ¹ ₇	0.996	60.56	11.85	23.66	3.04
D ¹ ₃₀	1.008	60.20	12.78	23.75	3.06
D ¹ ₂₉	1.070	60.71	11.41	23.61	3.03
D ¹ ₂₄	1.087	60.37	12.07	23.69	3.04
D ¹ ₈	1.222	58.64	13.71	23.87	3.04
D ¹ ₃₁	1.293	59.03	13.82	23.88	3.06
D ¹ ₂₅	1.314	59.94	13.05	23.78	3.06
D ¹ ₉	1.525	58.41	13.86	23.89	3.03
D ¹ ₂₆	1.717	57.78	14.94	24.00	3.05
D ¹ ₁₀	1.724	56.96	15.16	24.05	3.03
D ¹ ₂₇	2.105	56.42	15.69	24.10	3.03
D ¹ ₁₁	2.389	56.54	15.59	24.09	3.03
D ¹ ₂₈	2.413	55.55	16.76	24.22	3.04
D ¹ ₁₂	2.937	53.80	17.15	24.24	2.98
D ¹ ₁₃	3.902	42.83	26.70	25.46	2.92
D ¹ ₆₀	5.250	20.20	48.75	27.91	2.90
D ¹ ₆₂	5.536	20.16	48.70	27.95	2.89
D ¹ ₁₄	5.667	20.32	48.55	27.93	2.89
D ¹ ₁₅	10.235	20.47	48.18	27.90	2.88
D ¹ ₆₃	10.904	20.38	48.19	27.91	2.88
D ¹ ₁₆	22.809	20.45	47.78	27.90	2.86
D ¹ CO ₂		20.40	48.10	27.90	2.88

Mn 4.90% 900°C

試料番 號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
D ² ₈	0.4449	73.89	0	22.27	4.92
D ² ₂₀	0.538	64.63	8.38	23.24	4.85
D ² ₂₁	0.602	63.70	8.82	23.30	4.83
D ² ₅₅	0.700	62.69	9.65	23.40	4.82
D ² ₂₂	0.724	62.55	9.55	23.40	4.80
D ² ₆	0.855	61.70	10.17	23.48	4.78
D ² ₂₃	0.908	61.48	10.99	23.55	4.82
D ² ₇	0.996	59.84	11.83	23.66	4.78
D ² ₃₀	1.008	60.17	12.10	23.69	4.82
D ² ₂₉	1.070	60.37	11.74	23.65	4.80
D ² ₂₄	1.087	60.06	11.92	23.68	4.79
D ² ₈	1.222	58.49	13.63	23.87	4.80
D ² ₃₁	1.293	58.29	13.90	23.89	4.81
D ² ₂₅	1.314	58.79	12.96	23.80	4.77
D ² ₉	1.525	58.21	13.58	23.86	4.77
D ² ₂₆	1.717	57.08	14.68	23.99	4.77
D ² ₁₀	1.724	56.83	14.61	24.00	4.75
D ² ₂₇	2.105	56.24	15.74	24.12	4.79
D ² ₁₁	2.389	55.39	15.68	24.13	4.73

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
D ² ₂₈	2.413	55.14	15.59	24.13	4.71
D ² ₁₂	2.937	53.64	16.93	24.29	4.70
D ² ₁₃	3.902	37.74	31.52	26.02	4.61
D ² ₆₀	5.250	20.56	48.45	27.90	4.59
D ² ₆₂	5.536	20.38	48.23	27.91	4.56
D ² ₁₄	5.667	20.66	47.97	27.89	4.56
D ² ₁₅	10.235	20.83	47.60	27.85	4.55
D ² ₆₃	10.904	20.49	47.95	27.90	4.55
D ² ₁₆	22.809	20.62	47.58	27.88	4.54
D ² _{CO₂}		20.08	48.24	27.93	4.55

Mn 15.54% 900°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
D ³ ₈	0.3989	65.61	0	22.27	15.59
D ³ ₆₅	0.447	60.90	4.82	22.90	15.61
D ³ ₃₅	0.473	60.69	5.00	22.92	15.61
D ³ ₂₀	0.538	60.05	5.52	22.98	15.58
D ³ ₂₁	0.602	59.51	5.97	23.05	15.56
D ³ ₅₅	0.700	59.09	6.44	23.11	15.57
D ³ ₂₂	0.724	59.01	6.49	23.13	15.56
D ³ ₆	0.855	57.62	7.84	23.30	15.55
D ³ ₂₃	0.908	57.91	7.63	23.26	15.57
D ³ ₇	0.996	57.03	8.40	23.37	15.55
D ³ ₃₀	1.008	57.21	8.15	23.33	15.53
D ³ ₂₉	1.070	56.92	8.53	23.39	15.55
D ³ ₂₄	1.087	57.44	8.28	23.35	15.61
D ³ ₈	1.222	55.11	10.45	23.62	15.58
D ³ ₃₁	1.293	55.01	10.47	23.63	15.56
D ³ ₂₅	1.314	55.51	10.00	23.57	15.56
D ³ ₉	1.525	54.39	11.17	23.71	15.58
D ³ ₂₆	1.717	53.80	11.62	23.77	15.55
D ³ ₁₀	1.724	53.12	12.27	23.86	15.54
D ³ ₂₇	2.105	52.44	12.83	23.94	15.51
D ³ ₁₁	2.389	52.13	13.10	23.97	15.50
D ³ ₂₈	2.413	51.41	13.90	24.07	15.52
D ³ ₁₂	2.937	49.28	15.73	24.29	15.44
D ³ ₁₃	3.902	48.29	16.81	24.44	15.47
D ³ ₆₀	5.250	33.40	31.32	26.24	15.38
D ³ ₆₂	5.536	29.21	34.18	26.67	15.06
D ³ ₁₄	5.667	32.21	31.85	26.35	15.22
D ³ ₆₁	7.403	15.99	46.33	28.21	14.81
D ³ ₁₅	10.235	13.91	47.99	28.46	14.71
D ³ ₆₃	10.904	13.98	47.53	28.43	14.61
D ³ ₆₄	10.904	13.76	48.23	28.46	14.73
D ³ ₁₆	22.809	13.48	48.38	28.49	14.70
D ³ _{CO₂}		13.31	48.20	28.51	14.62

Mn 19.22% 900°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
D ⁴ ₃	0.3918	62.74	0	22.27	19.27
D ⁴ ₃₀	0.510	57.52	4.89	22.94	19.17
D ⁴ ₂₀	0.538	58.29	4.67	22.91	19.34
D ⁴ ₂₁	0.555	57.23	5.52	23.02	19.28
D ⁴ ₂₂	0.724	56.41	6.13	23.10	19.21
D ⁴ ₃₂	0.821	56.35	6.46	23.15	19.30
D ⁴ ₂₃	0.908	55.76	7.11	23.24	19.31
D ⁴ ₃₀	1.008	55.23	7.30	23.26	19.21
D ⁴ ₇	1.032	54.57	7.67	23.32	19.12
D ⁴ ₂₉	1.070	55.21	7.30	23.27	19.20
D ⁴ ₂₄	1.087	55.02	7.42	23.29	19.18
D ⁴ ₃₁	1.293	52.88	9.83	23.59	19.27
D ⁴ ₂₅	1.314	53.42	9.39	23.54	19.30
D ⁴ ₉	1.525	52.60	9.80	23.60	19.17
D ⁴ ₂₆	1.717	52.03	10.83	23.79	19.31
D ⁴ ₁₀	1.724	51.43	10.95	23.75	19.16
D ⁴ ₂₇	2.105	50.75	11.58	23.85	19.15

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
D ⁴ ₂₈	2.413	49.23	12.92	24.02	19.09
D ⁴ ₁₁	2.533	48.92	13.15	24.11	19.18
D ⁴ ₁₂	2.937	47.80	14.31	24.21	19.08
D ⁴ ₃₃	3.405	47.05	14.78	24.28	18.99
D ⁴ ₁₃	3.975	46.19	15.31	24.39	18.89
D ⁴ ₁₄	5.667	39.99	21.53	25.20	18.90
D ⁴ ₆₁	7.403	19.67	40.65	27.75	18.53
D ⁴ ₁₅	10.235	14.85	44.46	28.25	18.22
D ⁴ ₆₄	10.904	12.61	46.67	28.53	18.21
D ⁴ ₁₆	22.809	11.90	47.00	28.61	18.09
D ⁴ CO ₂		10.93	48.18	28.77	18.13

Mn 32.94% 900°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
D ⁵ ₈	0.3229	52.06	0	22.27	33.01
D ⁵ ₆₆	0.414	50.15	2.41	22.67	33.33
D ⁵ ₂₀	0.538	48.62	3.03	22.77	32.75
D ⁵ ₂₁	0.555	48.19	3.43	22.84	32.73
D ⁵ ₅	0.683	47.87	3.79	22.95	32.76
D ⁵ ₂₂	0.724	47.56	3.78	22.95	32.56
D ⁵ ₃₂	0.821	47.25	3.98	22.96	32.49
D ⁵ ₂₃	0.908	46.66	4.45	23.06	32.41
D ⁵ ₃₀	1.008	46.10	4.70	23.06	32.21
D ⁵ ₇	1.032	46.82	4.19	22.97	32.35
D ⁵ ₂₉	1.070	47.13	3.83	22.91	32.32
D ⁵ ₂₄	1.087	47.21	4.10	22.96	32.54
D ⁵ ₃₁	1.293	45.57	5.48	23.19	32.37
D ⁵ ₂₅	1.314	46.19	5.37	23.15	32.70
D ⁵ ₉	1.525	44.69	6.12	23.29	32.22
D ⁵ ₂₆	1.717	45.11	6.10	23.28	32.47
D ⁵ ₁₀	1.724	44.02	6.74	23.40	32.19
D ⁵ ₂₇	2.105	44.12	6.82	23.41	32.33
D ⁵ ₂₈	2.413	42.89	7.42	23.53	31.90
D ⁵ ₁₁	2.533	42.42	8.31	23.66	32.17
D ⁵ ₁₂	2.937	40.81	9.74	23.90	32.06
D ⁵ ₃₃	3.405	40.31	10.11	23.97	31.97
D ⁵ ₁₃	3.975	39.28	10.80	24.09	31.76
D ⁵ ₁₄	5.667	36.44	13.80	24.57	31.86
D ⁵ ₆₁	7.403	35.54	14.63	24.71	31.81
D ⁵ ₁₅	10.235	29.85	20.35	25.63	31.83
D ⁵ ₆₄	10.904	24.18	25.29	26.46	31.37
D ⁵ ₁₆	22.809	12.87	36.09	28.17	31.05
D ⁵ CO ₂		0	47.40	30.05	30.06

Mn 55.53% 900°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
D ⁶ ₈	0.2228	34.49	0	22.27	55.62
D ⁶ ₁	0.221	33.31	0	22.27	53.72
D ⁶ ₂	0.358	31.92	1.57	22.68	54.01
D ⁶ ₅	0.683	31.71	1.54	22.66	53.62
D ⁶ ₆	1.032	31.44	1.91	22.74	53.78
D ⁶ ₉	1.525	30.61	2.56	22.93	53.49
D ⁶ ₁₀	1.724	30.69	2.25	22.86	53.12
D ⁶ ₁₁	2.533	30.27	2.72	22.97	53.20
D ⁶ ₁₂	2.937	30.16	2.65	22.96	52.91
D ⁶ ₁₃	3.975	29.49	2.85	23.01	52.15
D ⁶ ₁₄	5.667	29.11	3.40	23.16	52.43
D ⁶ ₁₅	10.235	26.53	5.32	23.69	51.36
D ⁶ ₁₆	22.809	21.17	10.19	24.99	50.57
D ⁶ CO ₂		0	30.60	30.05	49.35

Mn 3.15% 800°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
E ¹ _S	0.5363	75.27	0	22.27	3.16
E ¹ ₄₀	0.646	63.93	9.01	23.32	3.06
E ¹ ₄₃	0.754	63.34	9.45	23.37	3.06
E ¹ ₄₄	0.890	62.16	10.62	23.51	3.06
E ¹ ₄₁	0.923	61.46	11.40	23.60	3.06
E ¹ ₅₀	0.923	61.54	10.94	23.55	3.04
E ¹ ₅₁	1.101	60.76	11.47	23.61	3.03
E ¹ ₄₉	1.544	58.74	13.90	23.89	3.05
E ¹ ₄₆	1.564	58.08	14.20	23.93	3.03
E ¹ ₅₂	2.135	56.96	15.19	24.05	3.03
E ¹ ₄₇	2.448	54.99	17.05	24.26	3.02
E ¹ ₅₃	2.623	54.87	17.01	24.27	3.02
E ¹ ₄₈	2.891	34.44	35.70	26.44	2.95
E ¹ ₅₄	3.310	26.25	43.45	27.31	2.93
E ¹ ₅₅	5.369	20.47	48.36	27.91	2.89
E ¹ _{CO₂}		20.22	48.34	27.98	2.88

Mn 4.90% 800°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
E ² _S	0.5274	73.89	0	22.27	4.92
E ² ₄₀	0.646	63.63	9.02	23.33	4.83
E ² ₄₃	0.754	63.51	9.08	23.34	4.83
E ² ₄₄	0.890	61.70	10.56	23.52	4.81
E ² ₄₁	0.923	61.36	10.98	23.56	4.82
E ² ₅₀	0.923	61.42	10.45	23.51	4.78
E ² ₅₁	1.101	60.41	11.44	23.62	4.78
E ² ₄₉	1.544	58.55	13.50	23.74	4.79
E ² ₄₆	1.564	57.90	14.19	23.93	4.79
E ² ₅₂	2.135	56.78	15.00	24.04	4.78
E ² ₄₇	2.448	54.67	16.47	24.22	4.73
E ² ₅₃	2.623	54.64	16.40	24.22	4.72
E ² ₄₈	2.891	40.30	29.84	25.79	4.67
E ² ₅₄	3.310	28.80	40.12	26.99	4.59
E ² ₅₅	5.369	21.05	47.34	27.87	4.55
E ² _{CO₂}		20.39	47.77	27.89	4.53

Mn 15.54% 800°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
E ³ _S	0.4742	65.61	0	22.27	15.59
E ³ ₄₅	0.508	61.90	3.82	22.76	15.61
E ³ ₄₀	0.646	60.01	5.72	23.04	15.61
E ³ ₄₃	0.754	59.49	6.36	23.09	15.64
E ³ ₄₄	0.890	58.42	7.34	23.22	15.62
E ³ ₄₁	0.923	58.23	7.58	23.25	15.63
E ³ ₅₀	0.923	58.01	7.69	23.27	15.60
E ³ ₅₁	1.101	57.46	8.22	23.33	15.60
E ³ ₄₉	1.544	55.12	10.48	23.63	15.58
E ³ ₄₆	1.564	54.52	11.09	23.71	15.58
E ³ ₅₂	2.135	52.94	12.25	23.87	15.49
E ³ ₄₇	2.448	52.56	12.56	23.90	15.47
E ³ ₅₃	2.623	51.62	13.53	24.03	15.48
E ³ ₄₈	2.891	50.82	14.52	24.14	15.52
E ³ ₅₄	3.310	49.91	15.37	24.26	15.51
E ³ ₅₅	5.369	20.13	42.03	27.71	14.77
E ³ ₅₆	6.229	17.21	44.74	28.06	14.72
E ³ _{CO₂}		13.11	48.73	28.54	14.69

Mn 19.22% 800°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
E ⁴ _S	0.4558	62.74	0	22.27	19.27
E ⁴ ₄₅	0.508	60.07	2.79	22.52	19.31

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
E ⁴ ₄₀	0.646	58.31	4.50	22.88	19.30
E ⁴ ₄₃	0.754	57.53	5.23	22.98	19.28
E ⁴ ₄₄	0.890	56.83	5.90	23.07	19.27
E ⁴ ₄₁	0.923	56.61	6.00	23.09	19.23
E ⁴ ₅₀	0.923	56.57	6.18	23.10	19.28
E ⁴ ₅₁	1.101	55.69	7.00	23.23	19.26
E ⁴ ₄₉	1.544	53.36	9.28	23.59	19.24
E ⁴ ₄₆	1.564	52.95	9.76	23.59	19.27
E ⁴ ₅₂	2.135	50.86	11.58	23.82	19.18
E ⁴ ₄₇	2.448	49.31	12.86	24.02	19.10
E ⁴ ₅₃	2.623	49.39	13.02	24.03	19.17
E ⁴ ₄₈	2.891	48.81	13.51	24.11	19.15
E ⁴ ₅₄	3.310	47.81	14.30	24.22	19.08
E ⁴ ₅₅	5.369	32.83	27.71	26.04	18.60
E ⁴ ₅₆	6.229	20.28	40.15	27.63	18.56
E ⁴ _{CO₂}		11.05	48.26	28.73	18.22

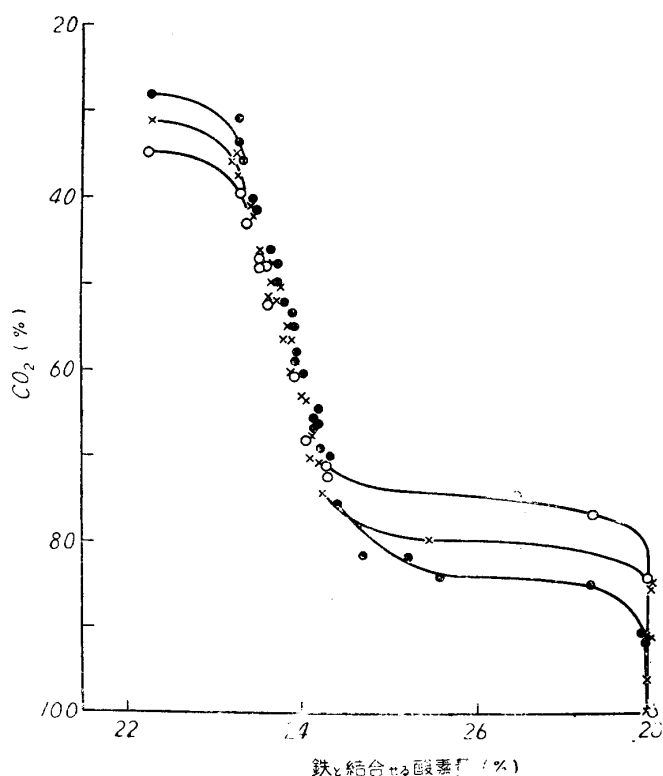
Mn 32.94% 800°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
E ⁵ ₈	0.3858	52.06	0	22.27	33.01
E ⁵ ₂	0.428	49.91	2.40	22.66	33.17
E ⁵ ₃	0.501	49.23	2.89	22.69	33.05
E ⁵ ₄₅	0.508	48.69	3.32	22.82	32.98
E ⁵ ₅	0.644	48.88	2.95	22.76	32.87
E ⁵ ₄₀	0.646	48.53	3.72	22.88	33.13
E ⁵ ₆	0.715	47.93	3.78	22.88	32.79
E ⁵ ₄₃	0.754	48.13	3.90	22.91	32.99
E ⁵ ₄₄	0.890	47.77	3.48	22.86	32.50
E ⁵ ₄₁	0.923	47.76	3.82	22.89	32.71
E ⁵ ₅₀	0.923	47.89	3.82	22.91	32.79
E ⁵ ₈	1.028	47.59	3.80	22.89	32.59
E ⁵ ₅₁	1.101	47.35	4.01	22.94	32.57
E ⁵ ₄₉	1.544	46.48	4.26	22.99	32.18
E ⁵ ₄₆	1.564	46.31	4.76	23.07	32.39
E ⁵ ₁₀	1.638	46.22	4.74	23.06	32.32
E ⁵ ₅₂	2.135	45.47	5.44	23.19	32.28
E ⁵ ₄₇	2.448	43.76	6.71	23.40	32.01
E ⁵ ₁₁	2.496	43.09	7.52	23.53	32.09
E ⁵ ₅₃	2.623	43.61	7.06	23.44	32.13
E ⁵ ₄₈	2.891	43.15	7.43	23.51	32.07
E ⁵ ₅₄	3.310	41.52	8.91	23.77	31.98
E ⁵ ₁₃	3.878	40.01	10.26	23.99	31.88
E ⁵ ₅₅	5.369	37.62	12.55	24.37	31.81
E ⁵ ₅₆	6.299	36.67	13.53	24.54	31.83
E ⁵ ₁₅	9.526	26.12	23.85	26.18	31.69
E ⁵ ₁₆	11.820	17.13	31.78	27.52	31.02
E ⁵ _{CO₂}		0	47.25	30.06	29.96

Mn 55.53% 800°C

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	Fe ⁺⁺ (%)	Fe ⁺⁺⁺ (%)	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
E ⁶ ₈	0.2688	34.49	0	22.27	55.62
E ⁶ ₁	0.324	31.53	1.78	22.73	53.72
E ⁶ ₂	0.428	31.48	1.76	22.73	53.60
E ⁶ ₄₅	0.508	31.66	1.65	22.69	53.72
E ⁶ ₅	0.644	31.65	1.78	22.75	53.91
E ⁶ ₄₀	0.646	31.47	1.96	22.77	53.91
E ⁶ ₆	0.715	31.21	1.88	22.75	53.36
E ⁶ ₄₃	0.754	31.51	1.78	22.74	53.68
E ⁶ ₄₄	0.890	31.51	1.76	22.73	53.65
E ⁶ ₄₁	0.923	31.62	1.72	22.72	53.76
E ⁶ ₈	1.028	31.34	2.19	22.83	54.07
E ⁶ ₄₆	1.564	30.81	2.31	22.86	53.41
E ⁶ ₁₀	1.638	30.82	2.19	22.83	53.23
E ⁶ ₄₉	1.544	30.65	2.46	22.91	53.39
E ⁶ ₄₇	2.448	30.36	2.71	22.96	53.33
E ⁶ ₁₁	2.496	30.06	2.87	23.00	53.10

試料番號	P_{CO_2}/P_{CO}	$Fe^{++}(\%)$	$Fe^{+++}(\%)$	(鐵と結合せる) O(%)	MnO(%)
E ⁶ ₄₈	2.891	30.16	2.78	22.98	53.12
E ⁶ ₁₃	3.878	29.83	2.71	22.98	52.47
E ⁶ ₁₄	7.064	28.58	3.83	23.29	52.26
E ⁶ ₁₅	9.526	26.29	6.04	23.85	52.14
E ⁶ ₁₆	11.820	24.51	7.65	24.27	51.86
E ⁶ _{CO₂}		0	30.59	30.05	49.33



第7圖 ガス組成と鐵と結合せる酸素量との關係 (Mn 3.15%)

—●— 1000°C
—×— 900°C
—○— 800°C

即ち第14圖は1000°Cに於けるMn 3.15%, 15.54%, 32.94%の試料に就いての測定結果を, $\log P_{CO_2}/P_{CO} - O\%$ 鐵と結合せるが直線關係にあるものとした場合の關係であるが, wüstite 相中の直線と Fe_3O_4 の析出反應の直線との交點を Fe_3O_3 の析出開始點と定める. このやうにして定められた Mn-wüstite の上限と下限を第8表に示す. 表から各限界點に於ける, 鐵と結合せる酸素量と Mn-wüstite 中の全酸素量との Mn 含有量に對する傾向は略々逆になつて居ることが分る.

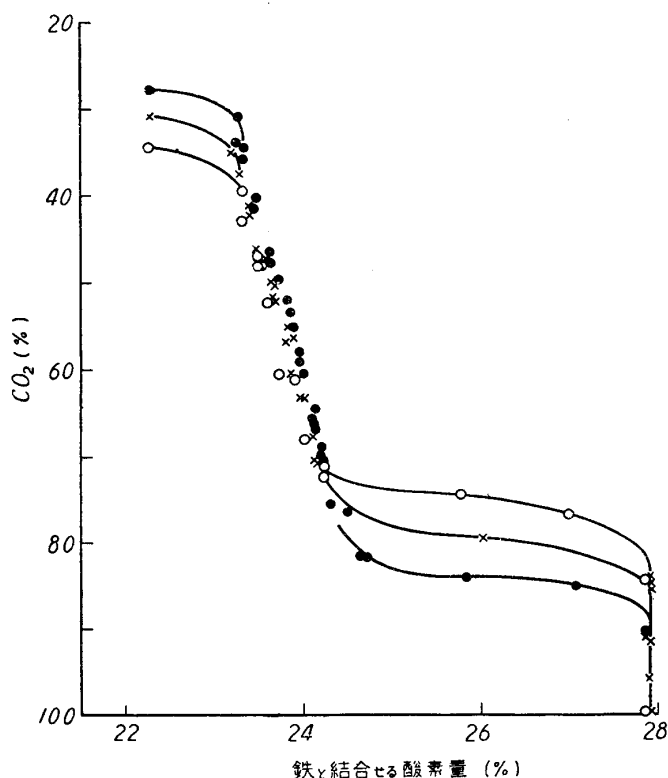
第7圖~第13圖から明らかなことは CO_2 85% 以上のガス組成による反應は特異であり, Mn 含有量の低い試料では

これ等の圖及び表から明らかになることは, wüstite 中に於ては Mn 含有量の増加と共に鐵と結合せる酸素量が減じ, 溫度の低下と共に鐵と結合せる酸素量を減じて來るが Mn 量に對する溫度の影響の大きいのは Mn 32.94% の場合であつて, Mn 50% 以上の場合には溫度による差異が殆ど認められない.

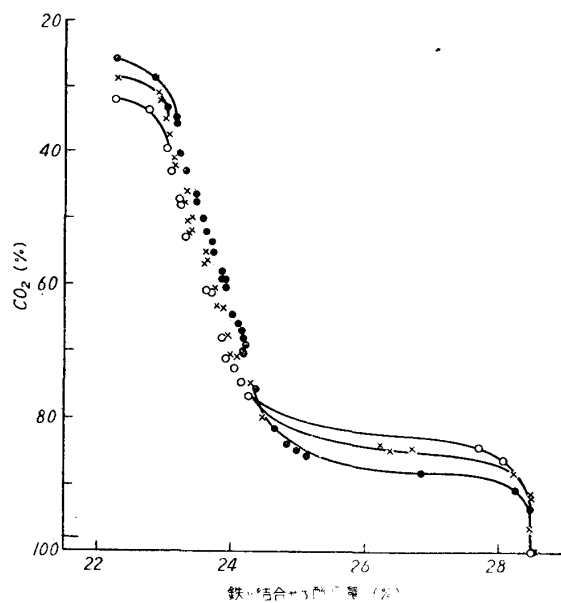
6. 各相の存在範圍

前記の圖, 表から明らかなやうに, wüstite 相は Mn 量の増加と共に又溫度の上昇と共に廣くなつて行く. その關係は次のやうにして明らかにされる.

金屬相の消失する所は, Fe の全部が FeO に Mn の全部が MnO になる點と假定し第1部の測定結果より算出する. Wüstite から Fe_3O_4 の析出して來る所は次のやうにして略々定量的に決定した.

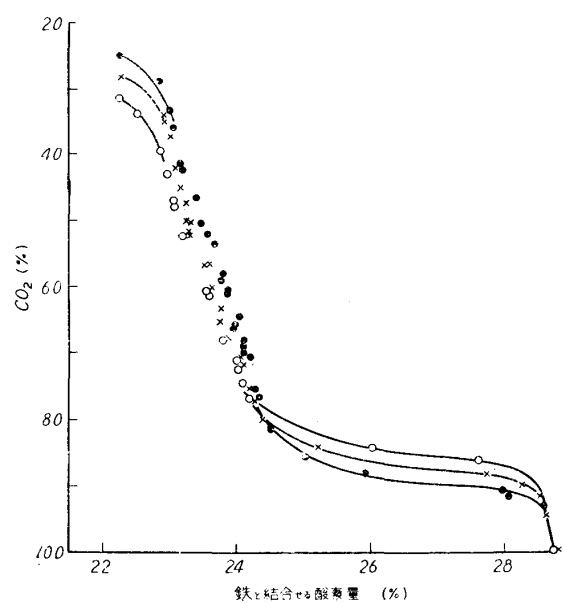


第8圖 ガス組成と鐵と結合せる酸素量との關係 (Mn 4.90%) —●—1000°C, —×—900°C, —○—800°C



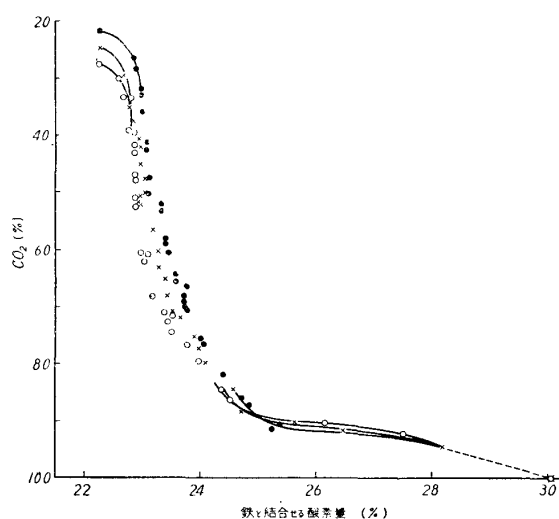
第9圖 ガス組成と鐵と結合せる酸素量との關係 (Mn 15.54%)

—●— 1000°C
—×— 900°C
—○— 800°C



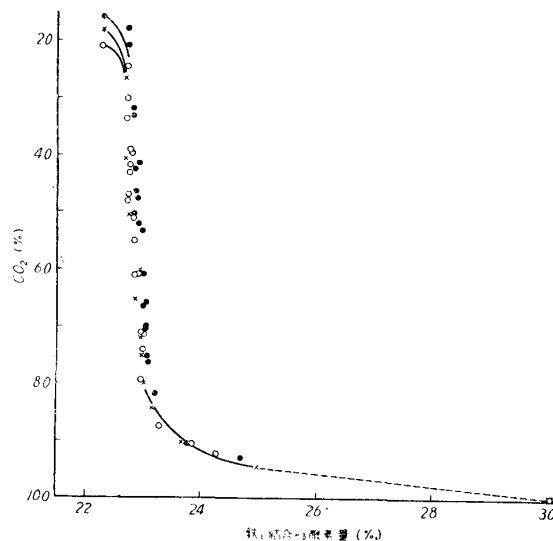
第10圖 ガス組成と鐵と結合せる酸素量との關係 (Mn 19.22%)

—●— 1000°C
—×— 900°C
—○— 800°C



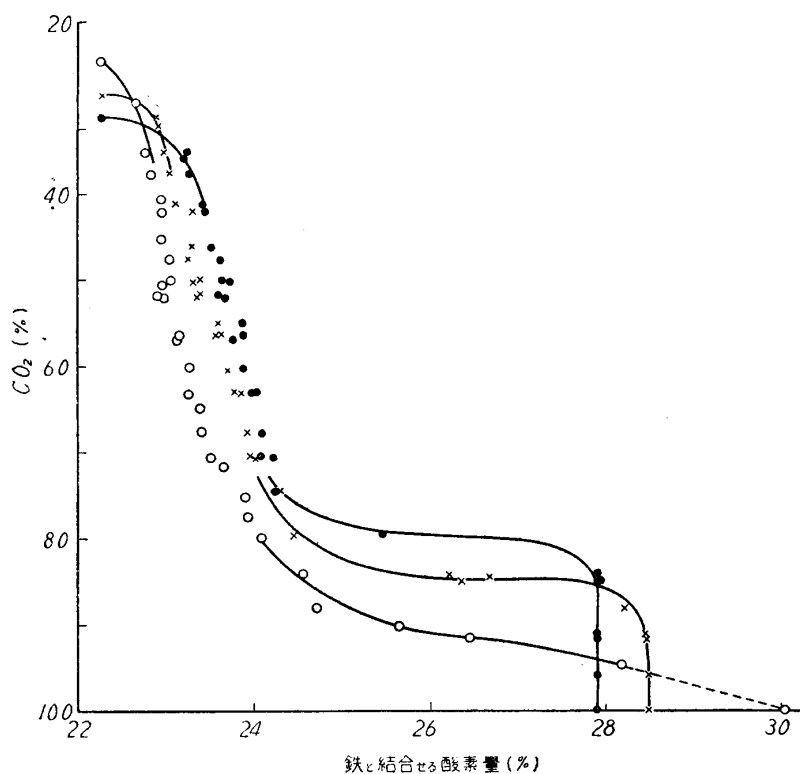
第11圖 ガス組成と鐵と結合せる酸素との關係 (Mn 32.94%)

—●— 1000°C
—×— 900°C
—○— 800°C



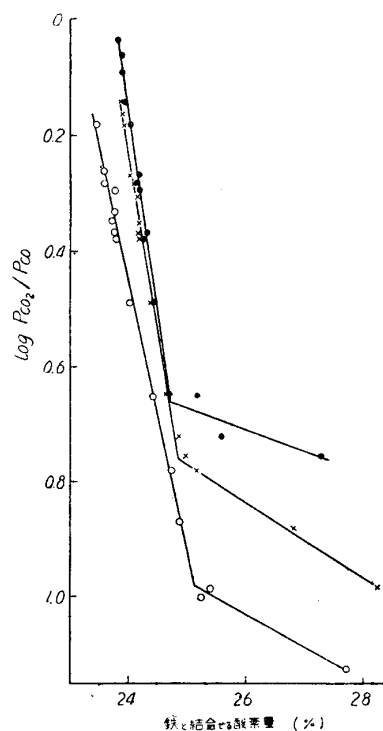
第12圖 ガス組成と鐵と結合せる酸素量との關係 (Mn 55.53%)

—●— 1000°C
—×— 900°C
—○— 800°C



第13圖 ガス組成と鉄と結合せる酸素量との関係 (900°C)

—●— Mn 3.15%
 —×— Mn 15.54%
 —○— Mn 32.94%



第14圖 ガス組成と鉄と結合せる酸素量との関係 (1000°C)

—●— Mn 3.15%
 —×— Mn 15.15%
 —○— Mn 32.94%

第8表 各温度に於ける Mn-Wüstite の存在範囲

1000°C

Mn(%)	金屬相と平衡する Mn-wüstite			Fe ₃ O ₄ と平衡する Mn-wüstite		
	CO ₂ (%)	O(%) (鐵と結合せる)	O(%) (Mn-wüstite中)	CO ₂ (%)	O(%) (鐵と結合せる)	O(%) (Mn-wüstite中)
3.15	28.26	22.27	22.27	82.1	24.7	24.6
4.90	27.89	"	22.28	82.8	24.75	24.6
15.54	25.70	"	22.32	85.2	24.85	24.5
19.22	24.91	"	22.33	86.3	24.85	24.4
32.94	21.77	"	22.37	90.5	25.1	24.3
55.53	15.95	"	22.43	88.0	23.0	22.8

900°C

Mn(%)	金屬相と平衡する Mn-wüstite			Fe ₃ O ₄ と平衡する Mn-wüstite		
	CO ₂ (%)	O(%) (鐵と結合せる)	O(%) (Mn-wüstite中)	CO ₂ (%)	O(%) (鐵と結合せる)	O(%) (Mn-wüstite中)
3.15	31.16	22.27	22.27	76.8	24.4	24.3
4.90	30.79	"	22.28	77.6	24.45	24.3
15.54	28.51	"	22.32	83.1	24.6	24.3
19.22	28.18	"	22.33	84.6	24.65	24.3
32.94	24.40	"	22.37	90.3	25.0	24.2
55.53	18.20	"	22.43	88.0	23.0	22.8

800°C

Mn(%)	金屬相と平衡する Mn-wüstite			Fe ₃ O ₄ と平衡する Mn-wüstite		
	CO ₂ (%)	O(%) (鐵と結合せる)	O(%) (Mn-wüstite中)	CO ₂ (%)	O(%) (鐵と結合せる)	O(%) (Mn-wüstite中)
3.15	34.91	22.27	22.27	73.4	24.3	24.2
4.90	34.53	"	22.28	73.8	24.3	24.2
15.54	32.17	"	22.32	82.0	24.45	24.2
19.22	31.31	"	22.33	83.3	24.6	24.2
32.94	27.84	"	22.37	90.1	24.9	24.1
55.53	21.19	"	22.43	88.0	23.0	22.8

第9表 900°Cに於ける MnO モル数
と過剰 Fe₂O₃ モル数との関係

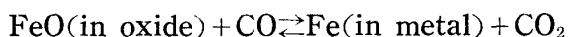
	$M_{Fe_3O_4}$	過剰なる $M_{Fe_2O_3}$	M_{MnO}
D ¹ ₆₀	0.3617	0.0747	0.0408
D ¹ ₆₂	0.3609	0.0751	0.0407
D ¹ ₁₄	0.3638	0.0705	0.0407
D ¹ ₁₅	0.3665	0.0649	0.0406
D ¹ ₆₃	0.3649	0.0665	0.0406
D ¹ ₁₆	0.3661	0.0617	0.0403
D ¹ _{CO₂}	0.3652	0.0654	0.0406
D ² ₆₀	0.3681	0.1057	0.0647
D ² ₆₂	0.3649	0.0669	0.0643
D ² ₁₄	0.3699	0.0596	0.0643
D ² ₁₅	0.3729	0.0533	0.0641
D ² ₆₃	0.3669	0.0624	0.0641
D ² ₁₆	0.3692	0.0568	0.0640
D ² _{CO₂}	0.3595	0.0724	0.0641
D ³ ₁₅	0.2490	0.1807	0.2073
D ³ ₆₃	0.2503	0.1752	0.2059
D ³ ₆₄	0.2464	0.1854	0.2076
D ³ ₁₆	0.2413	0.1918	0.2072
D ³ _{CO₂}	0.2383	0.1932	0.2061
D ⁴ ₁₆	0.2131	0.2077	0.2550
D ⁴ _{CO₂}	0.1957	0.2362	0.2556

固體中の各相が非常に安定であることが豫想される。勿論この部分の反応は Fe₃O₄ が析出した後の反応であるので Fe₃O₄ の他に安定な相の出現することが豫想される。第9表は 900°C に於ける測定値よりこの部分の結果を示すもので、MnO のモル数と Fe₃O₄ 構成量以上の Fe₂O₃ のモル数との関係を示して居る。この M_{MnO} と過剰なる $M_{Fe_2O_3}$ との比が略々 1:1 に近いといふのは興味深いことであつて、或は Fe₂O₃·MnO なる化合物の存在さへ豫想されることである。Mn 含有量の非常に高い試料にあつては、CO₂% の高い所で Fe₃O₄ の存在も許されず全部 Fe₂O₃ 迄酸化されてしまふのはこの相の要求に依るものと思ふ。

結 言

本報に於ては鐵の酸化還元平衡に及す Mn の影響を CO₂ 5~100% の CO-CO₂ 混合ガスの範囲で温度 800°~1000° の領域に測定することが出来た。

(第1部) 金屬相の存在する範囲に於ける反應

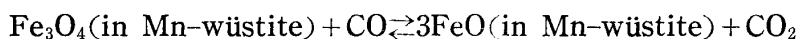


の平衡關係を實測した結果、ガス組成と酸化物相の中の FeO の濃度との間には

$$P_{CO_2}/P_{CO} = a \cdot N_{FeO}^b$$

なる關係のあることが分つた。

(第2部) Mn-wüstite 中の反應



の平衡關係を實測した結果、Mn-wüstite 中の Fe に結合する酸素の濃度は Mn 量の増加及び温度の低下と共に減じ、wüstite 相の存在領域は Mn 量の増加及び温度の上昇と共に擴がることが明らかとなつた。又 CO₂ の非常に高い所では Fe₂O₃·MnO の組成に近い安定な相の存在することが豫想される。

摺筆するに當り、本研究の間援助或は協力された不破祐助教授、川崎製鐵菅原克己工學士、特殊製鋼大宮英次郎工學士、川崎製鐵岡崎弘幸工學士、日本鋼管酒井東海雄工學士、富士自動車石坂隆一工學士の諸氏に深甚の謝意を表する。